Beiträge

zur

Cumaronsynthese.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt

von

Paul Nathansohn

aus Hammerstein (Westpreussen).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meiner geliebten Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0024

Wie schon in einer früheren Arbeit[1] von R. Stoermer und seinen Schülern angekündigt wurde, sollten die Bedingungen, unter denen aus Phenolacetaläthern eine Condensation zu Cumaron stattfindet, noch bei anderen Phenoxyacetalen weiter untersucht werden. Nachdem diese Versuche mit Nitro-Methoxy- und Chlorphenolen u. a. zu keinen oder sehr verschieden günstigen Ergebnissen geführt hatten, übernahm ich es, einer Anregung des Herrn Professor Stoermer folgend, zu untersuchen, ob auch bei Phenolen mit ungesättigten Seitenketten eine Condensation des Acetaläthers zu dem zugehörigen Cumaron möglich sei. Zu diesem Zweck wurden die Untersuchungen mit Isoeugenol

$$\overset{(1)}{C_6H_3}.\overset{(6)}{OH}.\overset{(4)}{OCH_3}.C_3H_5$$

vorgenommen, nicht mit Eugenol, weil dies unter dem Einfluss von alkoholischem Alkali sich leicht zu Isoeugenol umlagert.

Die Darstellung des Acetals mittelst Monochloracetal und Natrium in alkoholischer Lösung ging ganz so glatt wie beim Phenol vor sich, mit einer Ausbeute von etwa 70 % der theoretischen Menge.

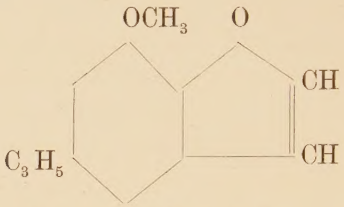
Bei den Versuchen mit diesem Acetal

$$C_6H_3.OCH_3.C_3H_5.OCH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

die in derselben Weise wie beim Phenol mit Chlorzink

[1] Berichte 30. 1700.

und Eisessig vorgenommen wurden, um zu der gewünschten Verbindung



zu gelangen, blieb aber der Erfolg fast ganz aus, da sich während des Erhitzens mit der Chlorzinkeisessigmischung eine feste körnige Masse bildete, die wohl das Polymere des erwünschten Cumarons darstellte. Auch aus diesen Polymeren, die bei den verschiedenen Versuchen gesammelt worden waren, liess sich weder durch trockene Destillation, noch durch Abtreiben mit überhitztem Wasserdampf, das erwünschte Cumaron erhalten, obwohl die Bildung in Spuren sich schon durch den charakteristischen Geruch erkennen liess. Bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf wurden auch kleine Mengen eines gelblichen Öls erhalten, die jedoch wieder zu einer amorphen Masse erstarrten, sobald sie den Kühler verliessen und auf das Glas der Vorlage tropften.

Um nun festzustellen, ob dieses negative Ergebnis auf die Besetzung der Parastellung durch die Propenylgruppe oder auf die Anwesenheit der Methoxylgruppe zurückgeführt werden müsse, wurden zunächst mit der ungesättigten Gruppe verschiedene Reaktionen vorgenommen, die unter anderen zu folgenden Verbindungen führten:

1) $C_6H_3 . OCH_3 OCH_2 CH(OC_2H_5)_2 COCH_2 CH_3$
2) $C_6H_3 . OCH_3 . OCH_2 CH(OC_2H_5)_2 C \equiv C - CH_3$
3) $C_6H_3 . OCH_3 . OCH_2 CH(OC_2H_5)_2 COOH.$

Zur Darstellung der Verbindungen 1 und 2 wurde das von Hell und Portmann[1] benutzte Verfahren ein-

[1] Berichte B. 28. 2088, 2714, 2835. B. 29. 676.

geschlagen, mit dem Unterschiede, dass die Reaktionen nicht mit dem Methyl- oder Äthyläther, sondern dem Acetaläther vorgenommen wurden. Bei der Darstellung des Dibromids, aus dem das Keton gewonnen werden sollte, ging die Reaktion genau in der von Hell beschriebenen Weise vor sich. Auch eine Substitution im Kern bei noch so grossem Überschuss von Brom fand nicht statt. Die Krystallisation des Dibromids konnte auch nur unter denselben Bedingungen wie bei Hell erreicht werden.

Bei der mit diesem Dibromid nun vorgenommenen Behandlung mit Natriumäthylat machten sich jedoch einige Unterschiede von dem bei Hell beobachteten Verhalten bemerkbar.

Es war viel schwieriger, in einer Reaktion beide Brom-Atome herauszuschaffen als beim Äthylisoeugenoldibromid. Nur wenn in eine sehr stark concentrierte Lösung von Natrium in Alkohol, die in heftigem Sieden erhalten wurde, eine stark concentrierte erwärmte Lösung des Dibromids eingetragen wurde, schieden sich zwei Moleküle Bromnatrium ab. Dabei musste ein sehr starker Überschuss von Natrium, etwa 5 Atome, zugegen sein. Bei Anwendung derselben Menge Natrium gelang es auch durch stundenlanges Erhitzen nicht, beide Bromatome herauszuschaffen, wenn das Dibromid nicht erst zur Krystallisation gebracht, sondern gleich in ätherischer Lösung angewendet wurde; in diesem Fall entstand auch das von Hell erhaltene bromhaltige Öl

$$R-CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3.$$

Dieses Öl zeigte nun ein etwas anderes Verhalten als die von Hell dargestellte analoge Verbindung.

Während Hell und Portmann bei der Destillation immer eine Abspaltung von Alkohol wahrnahmen, so dass sie die Verbindung $RCH=CBrCH_3$ und aus dieser den auch von mir auf andere Weise erhaltenen Körper

$RC \equiv C - CH_3$ erhielten, wurde bei dem hier angewandten bromhaltigen Öl nur eine Zersetzung, die sich durch Braunfärbung zu erkennen gab, beobachtet, sobald bei 15 mm Druck die Temperatur 170° erreichte; eine Reindarstellung dieses Öles war mir deshalb nicht möglich. Aus diesem nicht destillierten Öl hat Hell das Keton erst erhalten durch erneutes Behandeln mit überschüssigem Natriumäthylat, wodurch die Verbindung

$$RC(OC_2H_5) = CH \cdot CH_3$$

entstand, die dann durch Säuren in das Keton überging. Auf viel einfachere Weise liess sich dieses Keton erhalten, durch Behandeln des destillierten oder nicht destillierten bromhaltigen Öls mit Wasser, dem einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt waren, wie im experimentellen Teil näher beschrieben werden wird. Durch diese Behandlung war auffallender Weise sowohl die Herausschaffung des Broms als auch die Bildung des Ketons vor sich gegangen:

$$RCH(OC_2H_5).CHBr - CH_3 + H_2O =$$
$$RCH(OH)CHBr - CH_3 + C_2H_5OH =$$
$$RCH(OH) = CH - CH_3 + HBr =$$
$$RCO - CH_2 - CH_3 + C_2H_5 - OH + HBr.$$

Der nebenher aus der Acetalgruppe durch Alkoholabspaltung entstandene Aldehyd konnte leicht durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure nach der Methode von E. Fischer in das Acetal zurückverwandelt werden. Um zu einem der Hell'schen Verbindung analogen Allylenkörper

$$C_6H_3(OCH_3).OCH_2CH(OC_2H_5)_2.C \equiv C.CH_3$$

zu gelangen, liess sich ein etwas abweichender, viel einfacherer Weg einschlagen. Hell[1] stellt aus der Verbindung $R - CH(OC_2H_5)CHBr - CH_3$ durch Erhitzen im Oelbade auf 225—230° oder im Vakuum bei 15 mm auf 185—187° zuerst die ungesättigte krystallisierte Propenyl-

[1] Ber. 29. 676.

verbindung $RCH=CBr-CH_3$ dar. Aus diesem Körper gewann Hell[1] dann durch erneute Behandlung mit Natriumäthylat die Verbindung $RC\equiv C-CH_3$.

Bei den Bemühungen, das bromhaltige Öl durch Destillation analysenrein zu erhalten, wurde es einmal versehentlich versäumt, das Öl durch Auswaschen mit Wasser von dem überschüssigen Natriumäthylat zu befreien. Als nun nach dem Abdampfen des Alkohols das mit Natriumalkoholat gemengte Öl der Destillation unterworfen wurde, war bei einem Druck von 15 mm und 170° ein Festwerden des Kolbeninhalts zu beobachten. Bei weiterem Erhitzen wurde die Masse bei 200° wieder flüssig und destillierte bei 205° als farbloses, das Licht sehr stark brechendes Öl über, das fast augenblicklich zu schönen, rein weissen, harten Krystallen erstarrte, die die Allylenverbindung $RC\equiv C-CH_3$ darstellten.

Ein Umweg über die gebromte Propenylverbindung ist also nicht nötig, um die Allylenverbindung zu erhalten.

Die Reaktion lässt sich folgend formulieren:

$$R-CH.(OC_2H_5)-CHBr-CH_3+NaOC_2H_5=$$
$$R-C\equiv C-CH_3+NaBr+2C_2H_5OH.$$

Es wurden nun mit diesen Verbindungen, dem Keton, der Allylenverbindung und mit der Säure, deren Darstellung im experimentellen Teil beschrieben ist, die Condensationsversuche wieder aufgenommen. Bei allen drei Verbindungen war der Erfolg ein gleich negativer. Die Acetale verschmierten, sobald die Chlorzinkeisessigmischung erhitzt wurde, und erstarrten dann in der alkalisch gemachten Flüssigkeit zu harten, steinartigen Massen.

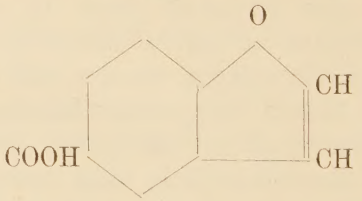
Nach diesen Ergebnissen wurden die Versuche mit einem anderen Phenol fortgesetzt, bei dem zwar die Parastellung zum Hydroxyl durch die Carboxylgruppe besetzt, jedoch die Orthostellung nicht substituiert ist.

[1] Berichte 29. 676.

Aus dieser, zum Schutz der Carboxylgruppe erst esterificierten Paraoxybenzoësäure, wurde das Acetal ebenfalls leicht erhalten.

Die nun vorgenommenen Condensationsversuche führten aber eben so wenig zum Ziel wie die früheren. Es trat zwar keine Verharzung des Acetals ein, jedoch war auch von einer Kondensation nichts zu bemerken. Beim Abtreiben des mit Kalilauge alkalisch gemachten Reaktionsproduktes gingen nur noch kleine Mengen unverseiften Esters über, während im Destillationskolben sich die durch Verseifung entstandene Säure nachweisen liess.

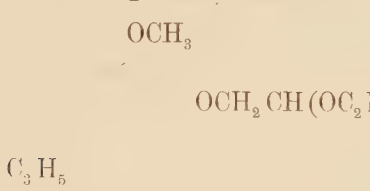
Nach diesen vergeblichen Versuchen, die Kondensation mit Chlorzinkeisessig zu bewirken, wurde dasselbe noch mit concentrierter Schwefelsäure versucht. Hierbei zeigte sich, dass das Verhalten des Acetals der Paraoxybenzoesäure ganz verschieden war von demjenigen der Verbindungen mit der Methoxylgruppe. Während die Isoeugenolderivate beim Zusammenbringen mit concentrierter Schwefelsäure auch bei Eiskühlung sofort unter Schwefelaufnahme verkohlten, entstand beim Eingiessen von Paraoxybenzoesäureacetal eine schöne rote Färbung; auch machte sich eine wesentliche Erwärmung nicht bemerkbar. Das durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser erhaltene amorphe braune Pulver, dessen nähere Behandlung im experimentellen Teil beschrieben werden wird, wurde mehrmals analysiert. Das Ergebnis der Analysen lässt wohl mit Sicherheit annehmen, dass der braune amorphe Körper das Polymere des Cumarons



darstellt.

Experimenteller Teil.

Isoeugenolacetaläther.



OCH_3

$OCH_2CH(OC_2H_5)_2$.

C_3H_5

Ein Molekül Isoeugenol wurde mit einem Atom Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, und mit einem Molekül Monochloracetal im Einschmelzrohr bei 160° sechs Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das neben ausgeschiedenem Kochsalz aus einem hellgelben Öl besteht, wurde durch Abdestillieren vom Alkohol befreit und mit verdünnter Natronlauge versetzt, um nicht in Reaktion gegangenes Isoeugenol fortzunehmen. Hierauf wurde ausgeäthert und der Äther mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des bei 158° siedenden, nicht in Reaktion gegangenen Chloracetals wurde im Vakuum destilliert. Bei 15 mm Druck ging bei 194° ein farbloses Öl über, das sich nach der Analyse als das erwartete Acetal erwies.

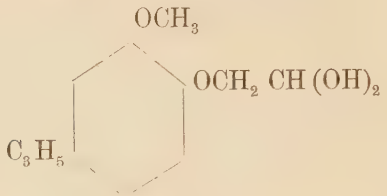
Die Analyse ergab folgende Daten:

0,3331 g Substanz ergaben
0,8355 g CO_2 und 0,2538 g H_2O.

Berechnet: für $C_{16}H_{24}O_4$	Gefunden:
C 68,57 %	68,39 %
H 8,57 %	8,48 %.

Dieses farblose Öl wurde zwar in der Kälte dickflüssig, jedoch gelang es nicht, dasselbe zur Krystallisation zu bringen.

Isoeugenoxylacetaldehyd.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 15 g des oben beschriebenen Acetals mit 150 g H_2O und 20 Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflusskühler auf freier Flamme gekocht. Äusserlich war auch nach zweistündigem Kochen keine Veränderung zu bemerken, nur durch das Auftreten eines angenehmen aromatischen Geruches liess sich eine Einwirkung feststellen. Ein Übertreiben mit Wasserdampf führte wegen der Schwerflüchtigkeit des Aldehyds nicht zum Ziel, weshalb das Öl mit so viel Wasser zusammengebracht wurde, dass es sich in der Siedehitze auflöste. Beim langsamen Abkühlen schieden sich schöne weisse Nadeln ab; ein Umkrystallisieren derselben war nur aus Wasser möglich, während organische Lösungsmittel dazu völlig ungeeignet waren. Die Löslichkeit im Wasser beträgt nur 1 zu 100. Jedoch ist es nötig, dass alles vorhandene Oel aufgelöst ist, um Krystalle zu erhalten, da bei im Wasser herumschwimmenden Öltropfen sich beim Erkalten auch das Gelöste wieder als Öl abscheidet. Die wiederholt umkrystallisierten Nadeln hatten den constanten Schmelzpunkt 86 °. Bei der Analyse ergaben

0,1152 g Substanz 0,2691 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

Berechnet: $C_{12}H_{16}O_4$	Gefunden:
C 64,28 %	C 63,71 %
H 7,14 %	H 7,76 %.

Beim Trocknen dieses Körpers im Vakuumexsiccator verliert derselbe ein Molekül Wasser und wird zu einer zähen harzartigen Masse; weshalb es schwer ist, denselben bis zum konstanten Gewicht zu trocknen.

Zur näheren Charakterisierung obigen Aldehyds wurde ein Molekül desselben mit einem Molekül salzsauren Hydroxylamins, das mit Sodalösung übersättigt war, versetzt, wodurch schon in der Kälte Oximbildung eintrat. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben weisse Krystalle, die aus verdünntem Alkohol und Xylol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 131 °. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Daten:

0,1138 g Substanz ergab bei 16 ° und 762 mm Druck 6,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet: für $C_{12}H_{14}O_3N$	Gefunden:
N 6,33 %	6,57 %.

Auch mit salzsaurem Semicarbazid gab der Aldehyd schon in der Kälte das gewünschte Semicarbazon, das, aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 183 ° hatte. Bei der Analyse wurden von 0,1340 g Substanz bei 15 ° und 760 mm 18,3 ccm feuchter Stickstoff erhalten.

Berechnet: für $C_{13}H_{17}O_3N_3$	Gefunden:
N 15,96 %	15,98 %.

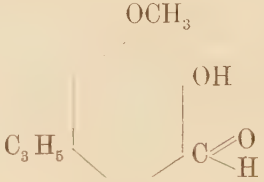
Mit Phenylhydrazin reagierte der Aldehyd auch, jedoch gelang es nicht, die erhaltene Verbindung zu analysieren, da sich dieselbe beim Trocknen schon in sehr kurzer Zeit zersetzte. Der Schmelzpunkt lag bei 228 °.

Sowohl mit dem Acetal, als auch dem Aldehyd wurden die verschiedensten Versuche zur Condensation zum Cumaron angestellt.

Mit 50 g Eisessig und 30 g Chlorzink wurden 5 g Acetal kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt und dann die rotweinfarbig gewordene Flüssigkeit in überschüssige Natronlauge gegossen. Durch diese alkalische Flüssigkeit wurde nun Wasserdampf getrieben, wobei auch einige Öltröpfchen übergingen, jedoch gelang es nie, so viel zu erhalten, um den Siedepunkt zu bestimmen oder eine Analyse zu machen. In dem Kolben war das Acetal zu

einer körnigen Masse zusammengeballt, wohl dem Polymeren des Cumarons, aus dem aber auch weder durch trockne Destillation noch durch andere Verfahren etwas herauszubekommen war. Die Versuche mit Schwefelsäure verschiedenartigster Concentration fielen negativ aus, da das Acetal in eine glasartig harte Masse verwandelt wurde, wenn die Schwefelsäure nicht zu stark war; bei höherer Concentration wurde alles verkohlt.

Da es auf diese Weise aussichtslos war, zu dem gewünschten Cumaron zu gelangen, sollte der Versuch gemacht werden, mittels des Orthoaldehyds des Isoeugenols der Verbindung



und Chloressigsäure im Schiessrohr das Cumaron zu erhalten.[1]

Zu diesem Zweck wurden nach der Tiemann-Reimer'schen Methode 20 g Isoeugenol mit 33prozentiger Natronlauge im Gewicht von 80 g und 20 g Chloroform, das allmählig eingetragen wurde, auf dem Wasserbade erhitzt; nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf abgetrieben. Hierbei zeigte es sich, dass ein grosser Teil des angewandten Isoeugenols wieder überdestillierte, während auch nach stundenlangem Abtreiben mit Wasserdampf nur Spuren von Aldehyd erhalten wurden. Bei einem neuen Versuch wurde infolgedessen länger auf dem Wasserbade erhitzt, und als hierauf mit Wasserdampf übergetrieben wurde, ging zwar kein unverändertes Isoeugenol über, jedoch auch an Alde-

[1] M. Helbig, Dissertation, Rostock 1899.

hyd wurde fast gar nichts erhalten, während im Destillationskolben eine harzige, beim Erkalten brüchig werdende Masse zurückblieb. Als beim nächsten Versuche das Verfahren etwas durch Anwendung von verdünnterer Natronlauge modifiziert wurde, gelang es, aus 40 g Isoeugenol nach tagelangem Abtreiben mit überhitztem Wasserdampf durch Ausäthern des Destillats und Schütteln des Ätherrückstandes mit Bisulfitlösung und nach Zersetzung der durch Auswaschen mit Äther von Isoeugenol befreiten Bisulfitverbindung so viel eines hellgelben Öles zu erhalten, dass eine Destillation vorgenommen werden konnte. Bei 10 mm Druck ging der Aldehyd bei 165° als schwach gelbes Öl über, das nach ganz kurzer Zeit zu schönen schwach gelben Blättchen erstarrte, die bei 163° schmolzen und aus verdünntem Alkohol gut krystallisierten. Der Körper gab, wie alle o-Oxyaldehyde, mit Natronlauge eine intensiv zitronengelbe Färbung. Bei der Analyse ergaben 0,1262 g Substanz 0,0757 g H_2O und 0,3180 g CO_2.

Berechnet: für $C_{11}H_{13}O_3$	Gefunden:
C 68,75 %	68,70 %
H 6,28 %	6,66 %.

Der geringen Ausbeute wegen, die sich auch durch verschiedene Modifikationen des Verfahrens nicht erhöhen liess, wurde der Versuch, mit dem Oxyaldehyd ein Cumaron darzustellen, fallen gelassen und die Versuche mit dem schon oben beschriebenen Acetal wieder aufgenommen. Zu diesem Zwecke wurde aber erst die zu der Hydroxylgruppe in Parastellung stehende Propenylgruppe den verschiedensten Veränderungen ausgesetzt, da vielleicht die doppelte Bindung in dieser Gruppe die Cumarcondensation ungünstig beeinflusste.

Isoeugenolacetaläther-dibromid.

$$CH_3.CHBr.CHBr.\begin{array}{l}C_6H_3(OCH_3)\\ OCH_2CH(OC_2H_5)_2\end{array}$$

In das mit der dreifachen Menge wasserfreien Äthers verdünnte Isoeugenolacetal wurde eine ätherische Lösung von zwei Atomen Brom eingetragen; die ätherische Bromlösung muss langsam aus einem Scheidetrichter in das mit Eis gekühlte Acetal träufeln. Es tritt augenblicklich Entfärbung ein, bis zwei Atome Brom verbraucht sind. Die ätherische Lösung des bromierten Produkts wurde nun unter möglichster Abhaltung von feuchter Luft vom Äther befreit, wobei sich rein weisse kleine Blättchen abschieden, die aus nicht über 50° siedendem wasserfreien Petroläther umkrystallisiert wurden und den Schmelzpunkt 55—56° hatten.

Die Analyse ergab folgende Daten:

0,2734 g Substanz ergaben 0,2362 g AgBr.
0,197 g Substanz ergaben 0,3154 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.

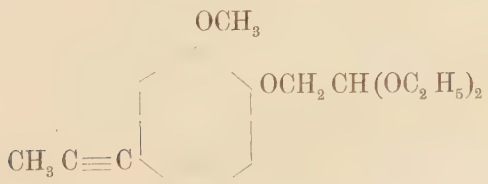
Berechnet: für $C_{16}H_{24}O_4Br_2$	Gefunden:
Br 36,4 %	36,7 %
C 43,6 %	43,6 %
H 5,4 %	5,5 %.

Durch Abdestillieren des Äthers aus dem Wasserbade war es nicht möglich, obigen Körper krystallisiert zu erhalten, da derselbe sich auf diese Weise unter Braunfärbung als Öl ausschied. Die Krystalle waren nur dann zu erhalten, wenn der Äther sofort nach Beendigung der Reaktion im Vakuumexsiccator abgesaugt wurde. Aus niedrig siedendem Petroläther war es dann ziemlich leicht, die erhaltenen Krystalle umzukrystallisieren.

Der Körper zersetzt sich nach einiger Zeit auch in gut verschlossenen Gefässen unter Schwarzfärbung, Zerfliessen und Freiwerden von Bromwasserstoffsäure.

Dieses bromierte Acetal wurde wieder in wasserfreiem Äther gelöst und mit etwa drei Molekülen Natriumalkoholat versetzt. Schon in der Kälte schied sich reichlich Bromnatrium ab. Nachdem noch einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt worden war, wurde nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltriert und der Alkohol und Äther abdestilliert. Der Rückstand, ein dunkelgelbes Öl, wurde im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 15 mm wurde bei 170° der Kolbeninhalt fest, um bei weiterem Erhitzen bei 205° wieder flüssig zu werden, bei welcher Temperatur auch ganz konstant ein farbloses Öl überging, das nach einiger Zeit zu sehr schönen harten weissen Nadeln erstarrte, die bei 72° schmolzen. Aus Petroläther wurden ebenfalls kleine Nadeln erhalten, während aus verdünntem Alkohol Blättchen krystallisierten. Bei der Analyse ergaben 0,2288 g Substanz 0,1704 g H_2O und 0,5789 g CO_2, was nicht der vorausgesetzten Verbindung, sondern einem auch schon bei analogen Reaktionen erhaltenen Körper mit dreifacher Bindung entsprach.

Berechnet: für $C_{16}H_{22}O_4$	Gefunden:
C 69,2 %	68,9 %
H 7,9 %	8,3 %,



Beim Behandeln dieser Allylenverbindung mit ätherischer Bromlösung trat zwar sofortige Addition des Broms ein, jedoch gelang es nicht, ein krystallisiertes Additions-

produkt zu bekommen. Wurde dieses Acetal, wie anfangs beschrieben, mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht und danach so lange Wasser hinzugefügt, bis in der Hitze alles in Lösung gegangen war, so krystallisierten nach einiger Zeit feine weisse Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 87 ° hatten. Bei der Analyse ergaben 0,1398 g Substanz 0,0866 g H_2O und 0,3305 g CO_2.

Berechnet: für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden:
C 64,86 %	64,45 %
H 6,3 %	6,84 %.

Bei einer zweiten Darstellung dieses Allylenkörpers wurde vor dem Destillieren das Öl auf Brom geprüft, das es in grosser Menge enthielt. Es ist also gewiss, dass während der Destillation eine Abspaltung von Brom vor sich geht, worauf die Reaktionserscheinung im Kolben während des Erhitzens auch hindeutet. Die Anwesenheit des überschüssigen Natriumalkoholats bedingt die Abspaltung des Broms, denn sobald das Öl mit Wasser ausgewaschen wurde, also frei von Natriumalkoholat war, destillierte dasselbe Öl unter einiger Zersetzung bei etwa 170 ° bei 16 mm Druck über. Dieses Öl enthielt etwa 80 % der für die Formel

$C_6H_3OCH_3.OCH_2CH(OC_2H_5)_2CHOC_2H_5 - CHBrCH_3$

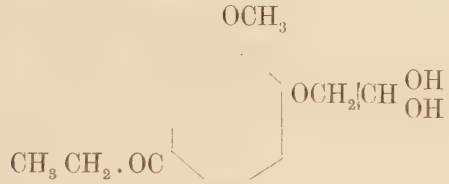
berechneten Menge Brom.

Die Reindarstellung dieses Öles ist wegen der Zersetzung beim Destillieren auch bei noch geringerem Druck als 16 mm nicht gelungen. Dieses bromhaltige von Natriumalkoholat befreite Öl wurde in oben beschriebener Weise mit schwefelsaurem Wasser zwei Stunden gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Es krystallisiert hieraus ein schwach gelber Körper in schönen langen Nadeln, die, mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 105 ° zeigten.

Bei der Analyse ergab 0,1902 g Substanz 0,4170 g CO_2 und 0,1154 g H_2O.

Berechnet: für $C_{12}H_{16}O_5$	Gefunden:
C 60,00 %	59,9 %
H 6,6 %	6,7 %.

Das Ergebnis der Analyse lässt sich am besten auf folgenden Körper berechnen:



Durch das schwefelsaure Wasser wird ein Molekül Alkohol und das Brom abgespalten, wonach durch Umlagerung dann sogleich das Keton entsteht. Die Mutterlauge war auch stark bromhaltig. Zur näheren Charakterisierung dieser Verbindung wurde 1 Molekül desselben mit 2 Molekülen Hydroxylamin versetzt. Nachdem einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und durch Zusatz von etwas Alkohol die Reaktion zu Ende geführt worden war, krystallisierten beim Erkalten kleine farblose Nadeln, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 145 ° hatten. Eine Stickstoffbestimmung ergab den Stickstoffgehalt für zwei eingetretene Hydroxylaminreste. 0,1155 g Substanz ergaben bei 22 ° und 767 mm Druck 11,4 cc feuchten Stickstoff.

Berechnet: für $C_{12}H_{16}O_4N_2$	Gefunden:
11,1 % N	11,2 % N.

Es wurde hiernach wieder der Versuch gemacht, sogleich beide Bromatome herauszuschaffen. Das frisch bereitete Dibromid wurde vollständig vom Äther befreit und in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst. 5 Atome Natrium, in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, wurden auf freier Flamme am Rückflusskühler im Sieden erhalten und in diese siedende Natriumalkoholatlösung die ebenfalls erwärmte Lösung des Dibromids möglichst schnell eingetragen. Nach dem Erkalten wurde

vom ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltriert, das Filtrat mit Äther versetzt, um das im Alkohol gelöste Natriumbromid abzuscheiden, und diese nochmals filtrierte ätherische Lösung mit Wasser, dem die ersten Male einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, vom überschüssigen Natriumalkoholat befreit. Hierauf wurde getrocknet, der Äther abdestilliert und das restierende gelbe Öl im Vakuum bei 16 mm destilliert. Das Öl ging jetzt zum grössten Teil bei 218° über und zeigte keinen Bromgehalt mehr. Bei der Analyse ergaben 0,2578 g Substanz 0,6281 g CO_2 und 0,201 g H_2O.

Berechnet: für $C_{18}H_{28}O_5$	Gefunden:
C 66,66 %	66,44 %
H 8,64 %	8,68 %.

Es war also der Propenyläther von folgender Formel entsanden:

$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_2\,CH(OC_2H_5)_2 \\ C(OC_2H_5)=CH.CH_3 \end{cases}$$

Das nach dem Destillieren farblose Öl wird bald gelblich, weshalb nur das ganz frisch destillierte Produkt stimmende Analysen giebt. Wurde dieses Öl mit sehr verdünnter Salzsäure übergossen und einige Zeit geschüttelt, so wurde es fest und das entstandene Keton krystallisierte aus Wasser oder verdünntem Weingeist in weissen Blättchen, welche den Schmelzpunkt 100° hatten.

Die Analyse ergab folgende Daten: 0,131 g Substanz ergaben 0,3107 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.

Berechnet: für $C_{16}H_{24}O_5$	Gefunden:
C 64,86 %	64,67 %
H 8,1 %	8,61 %.

Da die Krystallisation dieses Ketons aus Wasser oft misslingt, so empfiehlt es sich, das Öl nach dem Schütteln mit Salzsäure in Toluol zu lösen. Beim Erkalten des Toluols scheiden sich schöne Krystalle ab.

Wurde der bromfreie Propenyläther oder das Keton vom Schmelzpunkt 100° mit schwefelsaurem Wasser, wie schon oben beschrieben, gekocht, so wurde aus beiden der auch schon aus dem bromhaltigen Öl dargestellte Aldehyd vom Schmelzpunkt 105° erhalten, der auch dasselbe Dioxim mit dem Schmelzpunkt 145° lieferte. Bei der Behandlung dieses Keton-Aldehyds, nach der Emil Fischer'schen Methode, Aldehyde in Acetale zurückzuführen, wurde ebenfalls das Ketonacetal mit dem Schmelzpunkt 100° erhalten.

Methoxy-p-Oxybenzoësäureacetaläther.

31 g Isoeugenolacetal wurden in 50 g verdünnter 5 %iger Essigsäure durch Schütteln gut verteilt und unter Eiskühlung bei Vermeidung einer Erwärmung über 35° 44 g Kaliumpermanganat in 5 %iger wässriger Lösung ganz allmählig unter gutem Umschütteln eingetragen. Nach zweistündigem Stehenlassen wurde vom Braunstein abfiltriert. Das mit Natronlauge alkalisch gemachte und mit Äther ausgeschüttelte Filtrat wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen von etwa 150 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schieden sich in kurzer Zeit schöne, fast farblose Nadeln ab, die im Wasser schwer, in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich waren. In reinem Zustande hatte der Körper den Schmelzpunkt 95°. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,1502 g ergaben 0,3241 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.

Berechnet: für $C_{14}H_{20}O_6$	Gefunden:
C 59,1 %	58,8 %
H 7,3 %	7,4 %.

Diese Säure wurde wieder mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht und so viel Wasser hinzugefügt, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Erkalten schieden sich schöne, schwach gelbliche Nadeln aus, die, umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 183 ° hatten. Bei der Analyse ergaben 0,1355 g Substanz 0,0704 g H_2O und 0,2606 g CO_2.

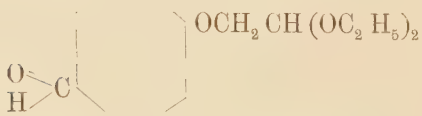
Berechnet: für $C_{10}H_{12}O_6$	Gefunden:
H 5,26 %	5,77 %
C 52,6 %	52,5 %.

Bei der Darstellung dieses Aldehydes aus dem zugehörigen Acetal ist zu bemerken, dass die Alkoholabspaltung hier schon nach etwa 20 Minuten langem Kochen beendet ist, während sonst ein stundenlanges Kochen notwendig war.

Das aus diesem Aldehyd mit Semicarbazid dargestellte Carbazon stellte ein schwachgelbliches krystallinisches Mehl dar mit dem Schmelzpunkt 208 °.

0,1813 g Substanz ergaben bei 766 mm Druck und 20 ° 24,9 ccm feuchten Stickstoff.

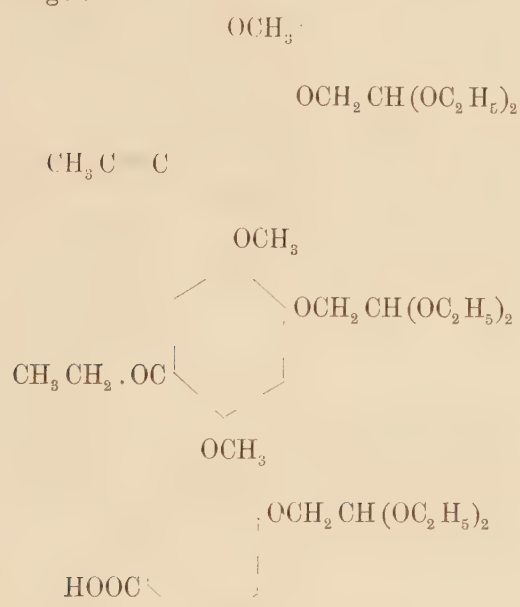
Berechnet: für $C_{11}H_{14}O_5N_3$	Gefunden:
N 15,67 %	15,83 %.



Der zur Säure gehörige Aldehyd war in so geringer Menge entstanden, dass er sich nur durch einen sehr angenehmen fruchtätherartigen Geruch bemerkbar machte. Auch Verringerung der Kaliumpermanganatmenge und noch langsamere Oxydation liessen keine fassbaren Mengen von Aldehyd entstehen, indess wurde die Ausbeute

an der Säure dadurch bedeutend vermehrt, so dass aus 20 g Acetal 11 g Säure gewonnen wurden; hierbei liess sich das Entstehen von Aldehyd nicht einmal durch Geruch nachweisen.

Es wurden nun mit folgenden oben beschriebenen Verbindungen



in gleicher Weise wie mit dem Isoeugenolacetal Versuche zur Cumaroncondensation gemacht, die jedoch ebenfalls ergebnislos verliefen, da immer die Polymeren entstanden, bei denen eine Monomerisierung nicht erreicht werden konnte.

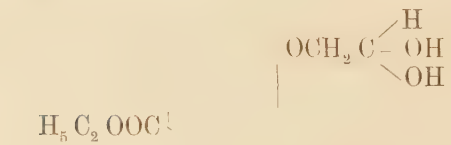
Acetal-p-oxybenzoësäureester.

Aus Salicylsäure wurde durch Schmelzen des Kaliumsalzes bei 220° Paraoxybenzoesäure dargestellt, aus der durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Äthylester dargestellt wurde. Dieser Äthylester wurde sorgfältig getrocknet und 1 Molekül derselben (5,0) mit 1 Atom Natrium (0,7) in absolutem Alkohol gelöst und mit 1 Molekül Monochloracetal (4,75) im Einschmelzrohr zehn Stunden lang auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein schwach gefärbtes Öl abschied. Es wurde mit Äther zweimal ausgeschüttelt und hierauf der ätherische Auszug zuerst mit Natriumcarbonat und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Diese Sodalösung wurde aufbewahrt. Durch das Auswaschen mit Natronlauge wurde nicht in Reaktion gegangener Ester herausgebracht, während durch Soda etwa durch Verseifung entstandene Säure gelöst wurde. Nachdem der ätherische Auszug noch einmal mit Wasser gewaschen und getrocknet worden war, wurde der Äther abdestilliert und das restierende schwach braune Öl im Vakuum fraktioniert. Bei einem Druck von 35 mm destillierte die Hauptmenge bei 225° als farbloses klares Öl über. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2036 g Substanz ergaben 0,4742 g CO_2 und 0,1458 g H_2O.

Berechnet: für $C_{15}H_{22}O_5$	Gefunden:
C 63,83 %	63,51 %
H 7,8 %	7,95 %.

p-Carbäthoxy-phenoxacetaldehyd.



Das Acetal wurde wieder in der alten Weise mit schwefelsaurem Wasser gekocht und der entstandene Aldehyd aus Wasser umkrystallisiert; Schmelzpunkt 72°.

Bei der Analyse ergaben 0,1378 g Substanz 0,2936 g CO_2 und 0,081 g H_2O.

Berechnet: für $C_{11}H_{14}O_5$	Gefunden:
C 58,4 %	58,1 %
H 6,19 %	6,53 %.

Auch dieser Aldehyd wird beim längeren Aufbewahren im Vakuumexsiccator wieder dickflüssig, jedoch kann man ihn mit Leichtigkeit durch Auflösen in Wasser wieder in feinen seidenartigen Nadeln zur Krystallisation bringen.

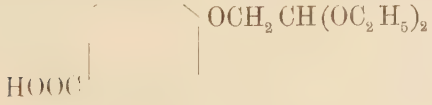
Es wurden aus diesem Aldehyd das Oxim und das Semicarbazon dargestellt. Das Oxim stellt weisse glänzende Blättchen dar, die in verdünntem Alkohol löslich sind und den Schmelzpunkt 105° haben. Bei der Stickstoffbestimmung wurden aus 0,1402 g Substanz bei 20° und 764 mm 7,8 cc feuchter Stickstoff erhalten.

Berechnet: für $C_{11}H_{13}O_4N$	Gefunden:
N 6,27 %	6,39 %.

Das Semicarbazon, ein weisses krystallinisches Pulver, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und hat den Schmelzpunkt 161°. 0,1080 g Substanz ergaben bei 768 mm und 22° 14,8 cc feuchten Stickstoff.

Berechnet: für $C_{12}H_5O_4N_3$	Gefunden:
N 15,84 %	15,68 %.

p-Carboxy-phenoxacetal (Acetaläther der p-Oxybenzoësäure).



Die Sodalösung, mit der der ätherische Auszug aus dem Reaktionsprodukt gewaschen worden war, wurde mit Salzsäure übersättigt. Es fielen Krystalle in Form von weissen glänzenden Blättchen aus, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 122° schmolzen. Durch die Löslichkeit des Körpers in Soda unter Kohlensäureentwickelung kennzeichnete sich derselbe als Säure, die durch kleine Mengen anwesenden Wassers durch Verseifung enstanden war. Wurde der Acetalester einige Zeit mit verdünnter alkoholischer Natronlauge gekocht, so fiel beim Ansäuren mit Salzsäure dieselbe bei 122° schmelzende Säure aus. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,1187 g Substanz ergaben 0,2678 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

Berechnet: für $C_{13}H_{18}O_5$	Gefunden:
C 61,52 %	61, 4 %
H 7,1 %	7,0 %.

Aus dieser Säure wurde das Kupfersalz dargestellt, indem frisch gefälltes basisch kohlensaures Kupfer, das gut ausgewaschen war, in Wasser verteilt und mit überschüssiger Säure erhitzt wurde. Unter Entwicklung von Kohlensäure bildete sich das dunkelblaue Kupfersalz, das in Wasser und in Alkohol unlöslich war. Die überschüssige Säure wurde mit Alkohol ausgewaschen und das Salz getrocknet. Die Kupferbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,309 g Substanz ergaben 0,0465 g CuO.

Berechnet: auf $(C_{13}H_{16}O_5)_2Cu$	Gefunden:
Cu 11,07 %	11,93 %.

Bei einer wiederholten Kupferbestimmung gelang es nicht, zu einem anderen Resultat zu kommen, auch bei einer Neudarstellung nicht.

Acetaldehydäther der p-Oxybenzoësäure.

Wurde die Säure wieder in der alten Weise mit Wasser und Schwefelsäure gekocht, so bildete sich, ebenso wie bei der Isoeugenolverbindung mit der Carboxylgruppe schon nach kurzer Zeit der Aldehyd, der auch eine ziemliche Löslichkeit in Wasser besass. Der Schmelzpunkt lag bei 189°. Die Krystalle stellten weisse glänzende Blättchen dar. Bei der Analyse ergaben 0,1730 g Substanz 0,0844 g H_2O und 0,3445 g CO_2.

Berechnet: für $C_9H_{10}O_5$	Gefunden:
C 54,54 %	54,27 %
H 5,05 %	5,41 %.

Von dieser Verbindung wurde das Kupfersalz, das Oxim und das Semicarbazon dargestellt.

Das Kupfersalz wurde in derselben Weise wie bei dem Acetal mit basisch kohlensaurem Kupfer dargestellt. Es war etwas heller als das Salz der Acetalsäure und auch ein wenig in Wasser löslich. Bei der Analyse ergaben 0,5380 g Substanz 0,0884 g CuO.

Berechnet: für $(C_9H_9O_5)_2Cu$	Gefunden:
Cu 13,74 %	13,30 %.

Das Oxim aus der Aldehydsäure, farblose kleine Nadeln, mit dem Schmelzpunkt 200°, war in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich. Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,1122 g Substanz ergaben bei 22° und 766 mm 7.2 ccm feuchten Stickstoff.

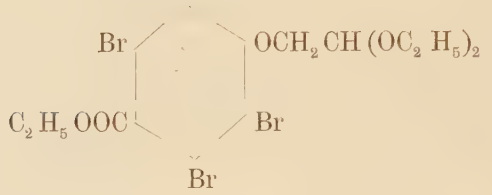
Berechnet: für $C_9H_9O_4N$	Gefunden:
N 7,17 %	7,32 %.

Das Semicarbazon, ein sehr schwach gelblich gefärbtes Krystallmehl, das bei 224° schmolz und dessen Lösungsverhältnisse etwas die des Oxims waren, gab bei der Stickstoffbestimmung folgendes Ergebnis:

0,1312 g Substanz gaben bei 766 mm und 24° 20,3 cc feuchten Stickstoff.

Berechnet: für $C_{10}H_{12}O_4N_3$	Gefunden:
N 17,64 %	17,49 %.

Acetaläther des Tribrom-p-Oxybenzoësäureesters.



Diese Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten: Bei den Condensationsversuchen mit Chlorzink. Eisessig und dem Acetaläther des Paraoxybenzoesäureäthylesters wurde durch Übertreiben mit Wasserdampf ein trübes Destillat erhalten, das zur Kennzeichnung seiner Eigenschaften unter anderem mit Bromwasser geschüttelt wurde; fast augenblicklich trat Entfärbung ein. Die Flüssigkeit wurde klar, und es zeigten sich feine weisse Krystallnadeln. Dieselben wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und hatten den Schmelzpunkt 105°. Bei der Analyse ergaben

0,196 g Substanz	0,2140 g Ag Br	
0,1152 g „	0,1457 g CO_2 und	
	0,0413 g H_2O.	

Berechnet: für $C_{15}H_{19}O_5Br_3$	Gefunden:
C 34,68 %	34,48 %
H 3,6 %	3,9 %
Br 46,22 %	46,4 %.

Auf Grund dieser Analyse wurde obige Formel angenommen, bei der die Stellung der Bromatome jedoch nicht sichergestellt ist.

Durch Verseifung entstand mit Leichtigkeit daraus die dreifach bromierte Säure

$$C_6H.OCH_2CH(OC_2H_5)_2Br_3COOH,$$

die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Eine Brombestimmung ergab bei 0,1294 g angewandter Substanz 0,1476 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br 48,87 %	48,5 %.

Der schon in der Einleitung erwähnte braune amorphe Körper wurde auf folgende Weise erhalten.

Zwei Gramm des Esters

$$C_6H_4OCH_2CH(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$$

wurden unter Umrühren in concentrierte Schwefelsäure eingetragen, wodurch eine dunkelrote klare Lösung entstand. Nach etwa zwei Minuten wurde diese Lösung in 300 g Wasser gegossen. Es schied sich eine hellgelbe amorphe Masse aus, die, abgesaugt und ausgewaschen mit alkoholischer Kalilauge, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis alles gelöst war. Die Lösung wurde filtriert und mit Salzsäure übersättigt. Es schied sich ein braunes amorphes Pulver aus, das in Wasser unlöslich, dagegen in Sodalösung unter Kohlensäureentwickelung löslich war. Durch Lösen in warmem Alkohol und nachheriges Abkühlen gelang es nicht, Krystalle zu erhalten. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser schied sich wieder ein amorphes Pulver aus. Nachdem durch wiederholtes Auflösen in Soda oder Alkohol und Wiederausfällen mit Säure oder Wasser der Körper gereinigt war, wurde derselbe im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet. In diesem Zustande war derselbe bei 112° vollständig geschmolzen, während ein Erweichen schon bei 100° zu bemerken war. Von

Schwefel war derselbe frei. 0,1285 g Substanz ergaben 0,0645 g H_2O und 0,3034 g CO_2, was einem Gehalt von 64,4 % C und 5,4 % H entspricht. Beim Trocknen im Ofen bei 80° verliert der amorphe Körper nicht unbeträchtlich an Gewicht und der Schmelzpunkt stieg bis 119°. Eine Elementaranalyse ergab nun einen Kohlenstoffgehalt von 66 % und einen Wassergehalt von 4,9 %, während für die Cumaroncarbonsäure $C_9H_6O_3$ 66,6 % C und 3,4 % H zu berechnen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer angefertigt.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Professor Dr. Stoermer, für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.